

## イソプレン-マグネシウム化合物の生成と反応

著者	楊 美恵
号	297
発行年	1970
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23582">http://hdl.handle.net/10097/23582</a>

氏名・（本籍）	よう　　み　　え 楊　　美　　恵
学　位　の　種　類	理　　学　　博　　士
学　位　記　番　号	理　第　2　9　7　号
学位授与年月日	昭和45年10月28日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最　終　学　歴	昭和36年6月 国立台湾大学理学院化学系卒業
学　位　論　文　題　目	イソプレン-マグネシウム化合物の生成と反応
論文審査委員	(主査) 教授 高　瀬　嘉　平　教授 北　原　喜　男 教授 桜　井　英　樹

## 論　文　目　次

第　一　章	緒　　論
第　二　章	イソプレン-マグネシウム化合物の生成
第　三　章	イソプレン-マグネシウム化合物とアルデヒド，ケトンとの反応
第　四　章	イソプレン-マグネシウム化合物とエステルとの反応
第　五　章	イソプレン-マグネシウム化合物の反応機構の考察
第　六　章	イソプレン-マグネシウム化合物と他の化合物との反応
第　七　章	結　　論

# 論文内容要旨

## 第一章 緒 論

有機マグネシウム化合物の研究に関して近年に至るまで多くの研究が行なわれている。しかしながら、炭化水素とマグネシウムの直接反応により有機マグネシウム化合物を合成する試みは、シクロペンタジエンと金属マグネシウムの反応のような特殊な例を除けば、近年に至るまで知られていなかった。最近になり、2つのグループによりジエン類と金属マグネシウムが直接反応して、ジエン-マグネシウム化合物と名づけられたマグネシウム化合物の生成することが見出された。

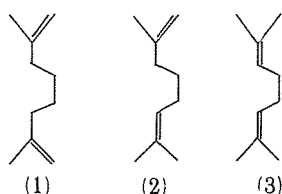
ジエン類とマグネシウムの直接反応により有機マグネシウム化合物が得られることは、有機化学の上で注目すべきことがらであり、生成されるジエン-マグネシウム化合物の構造、反応性、生成機構、反応機構に興味を持たれる。これらの点を明らかにする目的でこの研究を行なった。

ジエンとしてはイソプレンを用い得られた結果を以下に述べる順序でまとめた。

## 第二章 イソプレン-マグネシウム化合物の生成

イソプレンと金属マグネシウムを適当な触媒の存在下に反応させると有機マグネシウム化合物；  
「イソプレン-マグネシウム化合物」を生成する。この反応に有効な触媒その他の反応条件について検討を行なった。触媒としては一般的に金属塩化物とグリニャール試薬、金属ハイドライド等還元剤の組合せが有効であることが分った。還元剤として用いたグリニャール試薬の種類によりイソプレン-マグネシウム化合物の生成速度、収率は影響されることが明らかとなった。溶媒としてはTHFが優れていた。

イソプレン-マグネシウム化合物を加水分解すると、 $C_5$ 、 $C_{10}$ 、その他のオレフィン混合物を与えた。 $C_5$ -オレフィン溶媒との分離が困難であったため直接確認できなかったが、 $C_{10}$ -オレフィンは(1)~(3)の混合物であった。このことはイソプレン-マグネシウム化合物が数種の有機マグネシウム化合物；「イソプレン単量体-マグネシウム化合物」



「イソプレン二量体-マグネシウム化合物」，などの混合物であることを示している。表1には各触媒について $C_5$ オレフィンがよい収率で得られる結果の主なものをまとめたが、 $C_5$ 、 $C_{10}$ オレフィンの収率は、それぞれ対応するイソプレン-マグネシウム化合物の収率を示していると考えられる。

各触媒について、生成したイソプレン-マグネシウム化合物の加水分解生成物中の二量体の構造に変化がみられないこと、およびイソプレン-マグネシウム化合物に同一のカルボニル化合物を反応させた際の生成物が同じであること（第三章参照）より、イソプレン-マグネシウム化合物の構造は用いた触媒の種類で影響を受けないことが分った。

マグネシウムとイソプレンの比については、 $Mg/isoprene > 1.5$  のときに加水分解生成物中の

表 1

触 媒	イソブレンに 対する収率(%)	加 水 分 解 生 成 物 (%)		
		C <sub>5</sub> オレフィン	C <sub>10</sub> オレフィン	そ の 他
FeCl <sub>3</sub> + EtMgBr	86	70.4	16.4	13.2
AlCl <sub>3</sub> + EtMgBr	73	67.2	11.8	21.0
ZnCl <sub>2</sub> + EtMgBr	82	62.5	19.3	18.2
CoCl <sub>2</sub> + EtMgBr	70 (6 hrs)	48.4	23.8	27.8
PdCl <sub>2</sub> + EtMgBr	77	56.8	19.2	24.0
TiCl <sub>4</sub> + EtMgBr	86	61.8	19.4	18.8
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + EtMgBr	71 (7 hrs)	55.9	4.2	39.9
FeCl <sub>3</sub> + LiAlH <sub>4</sub>	57	47.8	21.8	30.4
AlCl <sub>3</sub> + LiAlH <sub>4</sub>	64	56.8	14.3	28.9
ZnCl <sub>2</sub> + LiAlH <sub>4</sub>	64	53.4	20.0	26.6
FeCl <sub>3</sub> + NaBH <sub>4</sub>	48	50.7	6.8	42.5
ZnCl <sub>2</sub> + NaBH <sub>4</sub>	57			

反応時間=58~63°で4時間；

触媒/Mg=0.05 (モル比), Mg/isoprene=1.5 (モル比)

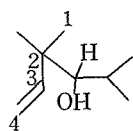
C<sub>5</sub>-オレフィンが70%以上を占め、最大となった。

イソブレン単量体-マグネシウム化合物を高収率で得る条件としては、実験の再現性を考慮に入れると、塩化鉄とグリニャール試薬の組合せを触媒として用い、マグネシウムはイソブレンの1.5倍用いるとよい結果を与えることが分った。

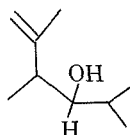
### 第三章 イソブレン-マグネシウム化合物とアルデヒド、ケトンとの反応

イソブレンとマグネシウムの反応で生成したイソブレン-マグネシウム化合物は、グリニャール試薬と同様にアルデヒドやケトンと反応してアルコールを与える。以下にその主な例を述べる。

#### § 1. アルデヒドとの反応

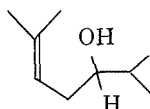


(4) 4.9%

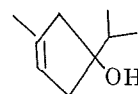


(5a) erythro 4.7%

(5b) threo 4.8%

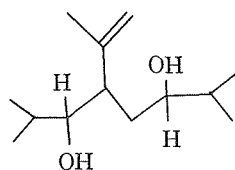


(6)

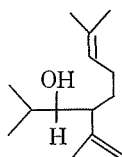


(7)

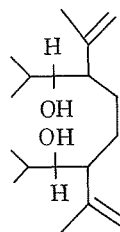
0.5%



(8)とその異性体  
11.2%



(9 a) erythro  
(9 b) threo } 1.4%



(10) 二種類異性体  
> 2%

イソブレンーマグネシウム化合物は、アルデヒド類と容易に反応してアルコールを与える。イソブチルアルデヒドとの反応を例にとり生成物とその収率を示す。生成物(4)～(8)はイソブレン単量体ーマグネシウム化合物とイソブチルアルデヒドが1 : 1 または1 : 2 で反応した生成物と考えられる。一方生成物(9), (10)はイソブレン二量体ーマグネシウム化合物とイソブチルアルデヒドが1 : 1 または1 : 2 で反応した生成物である。

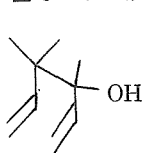
ベンズアルデヒドとの反応生成物では4位での反応生成物が主生成物となり、脂肪族のアルデヒドとは異なる反応傾向を示した。

## § 2. ケトンとの反応

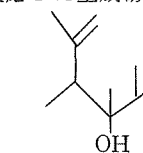
イソブレンーマグネシウム化合物は、アセトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等脂肪族ケトンと反応して、イソブチルアルデヒドとの反応で得られた生成物とよく対応する生成物を与えた。

## § 3. $\alpha$ , $\beta$ -不飽和ケトンとの反応

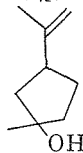
イソブレンーマグネシウム化合物とメチルビニルケトンが反応した場合、イソブレン骨格の2位と3位でケトンが反応した生成物(11), (12)の他にイソブレンーマグネシウム化合物がメチルビニルケ



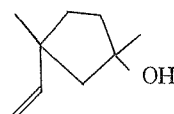
(11)



(12) 二種類の異性体



(13)

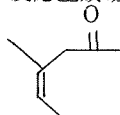


(14)

トンに1.4 付加した後さらに分子内で反応したと考えられるアルコール(13), (14)も生成した。

## 第四章 イソブレンーマグネシウム化合物とエステルとの反応

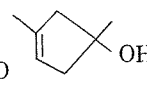
イソブレンーマグネシウム化合物は脂肪族エステルと容易に反応する。酢酸エチルとの反応を例にとり反応生成物と収率を示した。



(15)  
6.3%



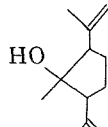
(16)  
11.2%



(17)  
4.2%



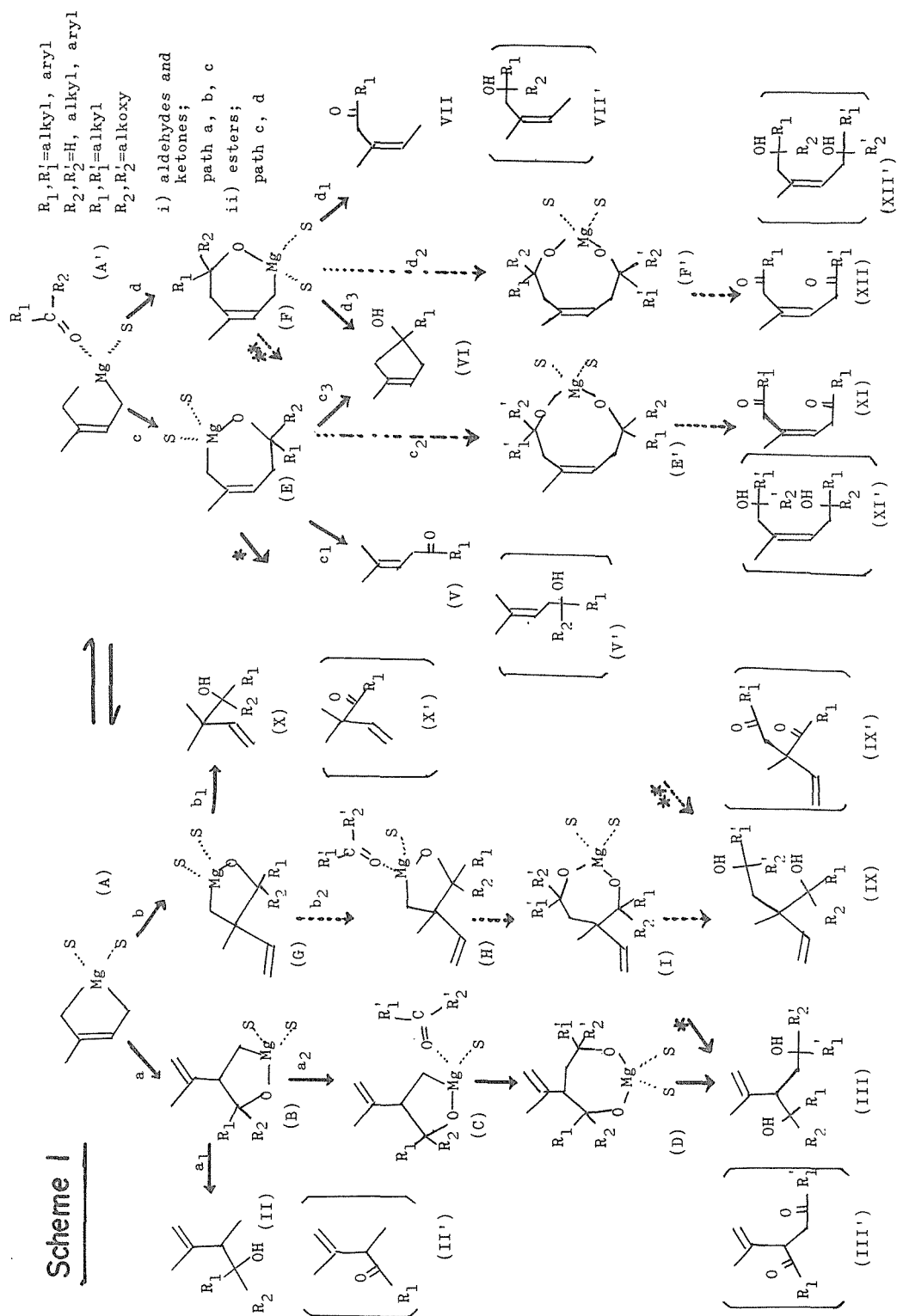
(18)



(19)  
22.3%

アルデヒドやケトンの場合と異り、エステル類ではイソブレン骨格の1,4位で反応した生成物が主成分である。(15)～(17)はイソブレン単量体ーマグネシウム化合物が酢酸エチルと1 : 1 で反応した

# **Scheme 1**

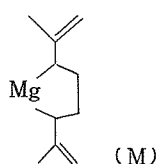


生成物であり、(18), (19)はイソブレン二量体ーマグネシウム化合物と酢酸エチルが1:1で反応した生成物である。ギ酸エチルは酢酸エチルと類似の反応を行なう。しかし安息香酸メチルは反応しない。このことよりイソブレンーマグネシウム化合物は一般のグリニャール試薬より反応性が弱いことが推定された。

## 第五章 イソブレンーマグネシウム化合物の反応機構の考察

### § 1. 仮定される可能な機構

イソブレン単量体ーマグネシウム化合物に対しては構造(A)を与えると、第三章および第四章で得られた結果を都合よく説明することができる。すなわち、Scheme 1 に示したように(A)は塩基性の小さいカルボニル化合物とは2位または3位で直接に、また塩基性度の大きいカルボニル化合物とは配位して(A)となった後1,4位と反応すると考えれば、第三章、第四章で述べた結果を統一的に説明できる。

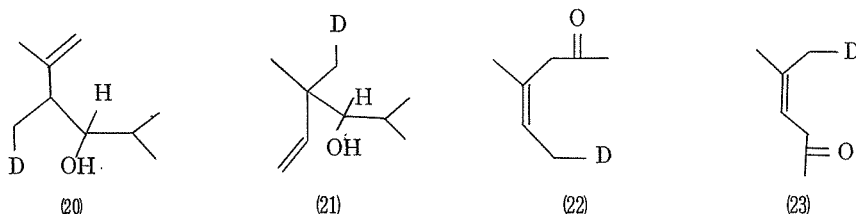


イソブレン二量体ーマグネシウム化合物に対しては構造式(M)を与えた。(M)はイソブレン二量体ーマグネシウム化合物とカルボニル化合物との反応を良く説明できる。

### § 2 反応機構を支持する実験的な根拠

イソブレン単量体ーマグネシウム化合物の2価のグリニャール試薬としての性質を第一段階目に一当量のプロトン源(MeOH, MeOD, シクロペンタジエン)を反応させ、続いて一当量のカルボニル化合物を反応させることにより証明した。

またイソブレン単量体ーマグネシウム化合物とカルボニル化合物との反応中間体(B), (C), をイソブチルアルデヒドとの反応生成物を重水で分解し(20), (21)が得られることにより証明した。また中間体(D), (E)を酢酸エチルとの反応生成物を重水で加水分解し(22), (23)が得られることにより推定した。



## 第六章 イソブレンーマグネシウム化合物と他の化合物との反応

さらに広くイソブレンーマグネシウム化合物の反応性を検討した。イソブレンーマグネシウム化合物は前述のケトン、アルデヒド、エステル他に二酸化炭素、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アルキル、アミド、酸クロリドと容易に反応することが分った。

## 第七章 結 論

この章では第六章までの結果をまとめるとともに、これ等の反応の合成化学的応用の可能性について述べた。

## 論文審査結果の要旨

有機マグネシウム化合物は、グリニャール試薬として、有機合成化学上甚だ有用な試薬であるが、現在なお不明な点が多い。楊美恵提出の論文は、イソプレンを原料とした新しい型の有機マグネシウム化合物の製法とその反応性に関する研究を取り扱ったものである。

第一章の緒論につづき、第二章では共役ジエンの代表としてのイソプレンと金属マグネシウムとを適当な触媒の存在下に反応せしめると、新しい型の有機マグネシウム化合物“イソプレンーマグネシウム化合物”が生成することを見出したことについて述べている。さらに、この反応における有効な触媒その他の反応条件についての検討を行ない、収率および再現性のよい条件を明らかにしている。

ついで、第三章および第四章には、アルデヒド、ケトンおよびエステル類に対するイソプレンーマグネシウム化合物の反応性についての検討結果が述べられている。すなわち、反応生成物の詳細な検索の結果から、アルデヒドおよびケトンとは、イソプレン核の2,3位で反応してアルコールを与え、エステルとは、1,4位で反応してケトンを与えることを見出している。

第五章では、イソプレンーマグネシウム化合物の生成およびその反応性についての反応機構の考察を行なっている。この化合物に対して、特異な二価のマグネシウム化合物の構造を仮定することにより、第三章および第四章で得られた結果が合理的に説明されている。さらに重水素標識法を用いて、この考察の裏付けを行なっている。

第六章では、イソプレンーマグネシウム化合物が、ハロゲン化合物その他数種の有機化合物とも容易に反応して対応する生成物を与えることを述べており、第七章では、この化合物の有機合成上への応用の可能性について論じている。

以上述べたように、著者は、イソプレンと金属マグネシウムとの反応によって、新しい型の有機マグネシウム化合物が得られることを見出し、同時にその反応性を明らかにしているが、この研究結果は、有機金属化学の分野において、非常に注目すべきものであって、その発展に大いに寄与している。よって楊美恵提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。